

05

## Физико-механические свойства синтезированных слоев поверхностных сплавов на основе Ti–Ni–Nb, сформированных на поверхности сплава TiNi

© Ф.А. Дьяченко, В.О. Семин, А.А. Нейман, А.Р. Шугуров, Л.Л. Мейснер, М.Г. Остапенко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
634055 Томск, Россия  
e-mail: dfa@ispms.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2022 г.  
В окончательной редакции 17 мая 2022 г.  
Принято к публикации 18 мая 2022 г.

Методом инструментального индентирования определены физико-механические свойства (микротвердость, модуль упругости, пластичность, степень восстановления отпечатка) синтезированных слоев поверхностных сплавов на основе Ti–Ni–Nb толщиной  $\sim 2 \mu\text{m}$ , сформированных на поверхности сплава TiNi аддитивным тонкопленочным электронно-пучковым способом. Экспериментально обнаружено, что изменение физико-механических свойств в синтезированных поверхностных сплавах на основе Ti–Ni–Nb обусловлено их слоевым строением. В частности, толщиной подслоев, их фазовым составом и структурными состояниями фаз (нанокристаллической и аморфной). Установлено, что высокие прочностные и упруго-пластические параметры наружного слоя и монотонное изменение физико-механических свойств от поверхности к подложке TiNi обеспечивается в поверхностном Ti–Ni–Nb-сплаве с меньшей объемной долей аморфной фазы в синтезированных слоях. Обнаружено, что многослойное строение поверхностного Ti–Ni–Nb-сплава и монотонное изменение физико-механических свойств к подложке обеспечивает высокую механическую совместимость синтезированных слоев к подложке из сплава TiNi.

**Ключевые слова:** никелид титана, аддитивный тонкопленочный электронно-пучковый способ синтеза, поверхностный сплав, структура, физико-механические свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52927.52-22

### Введение

Использование сплавов на основе TiNi с эффектами памяти формы и сверхэластичности в качестве материалов для медицины обусловлено их способностью обратимо возвращать значительную заранее заданную деформацию (до 12%) при изменении температуры и величины, приложенных внешних механических напряжений [1,2]. Главными ограничениями для включения этих сплавов в группу биосовместимых металлических материалов являются:

1) химический состав (высокая концентрация токсичных ионов  $\text{Ni}^+$  и соответственно их накопление в смежных тканях [3,4]);

2) недостаточный уровень рентгеноконтрастности миниатюрных изделий на основе данных сплавов [5].

Металлические покрытия субмикронной толщины используют для функционализации поверхности металлических материалов с целью повышения их биосовместимости, коррозионной стойкости и рентгеноконтрастности [6]. Однако основными недостатками сформированных покрытий на поверхности TiNi-сплавов являются:

1) наличие текстуры в кристаллических покрытиях, что снижает их прочность;

2) слабая адгезионная прочность покрытий;

3) их термомеханическая несовместимость с подложкой TiNi.

Эти факторы могут приводить к отслоению покрытий от подложек из сплавов TiNi при эксплуатации миниатюрных медицинских изделий [7].

В недавних исследованиях [8–11] показано, что эти проблемы можно преодолеть с использованием аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового (АТП-ЭП) способа синтеза поверхностных сплавов (ПС). Суть этого способа, детально описанного в [9–11], заключается в многократном чередовании операций осаждения легирующей пленки заданного состава и определенной толщины, и последующего жидкофазного перемешивания компонентов пленки и подложки с помощью импульсного низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП) микросекундной длительности. С целью понижения концентрации Ni вблизи поверхности, повышения коррозионных свойств сплавов TiNi и рентгеноконтрастности изделий из данных сплавов АТП-ЭП способ был применен для синтеза трех- и четырехкомпонентных ПС на основе Ti–Ni–Ta [9], Ti–Ni–Ta–Si [10] и Ti–Ni–Nb [11].

Настоящая работа является продолжением цикла исследований [9–11], направленных на создание на поверхности миниатюрных медицинских изделий из сплава TiNi тонких (толщиной  $\sim 1-2 \mu\text{m}$ ) барьерных слоев из ПС на основе Ti с низкой концентрацией Ni на поверхности и высокими физико-механическими свойствами. Выбор Ta и Nb, в качестве легирующих элементов в синтезирован-

ных слоях ПС, позволяет функционировать поверхность миниатюрных изделий для медицины (повышать их коррозионную стойкость [12,13] и рентгеноконтрастность [14,15]).

Ранее в исследованиях структуры и физико-механических свойств [9,10] было показано, что синтезированные многокомпонентные ПС на основе Ti–Ni–Ta [9] и Ti–Ni–Ta–Si [10] имеют высокие прочностные и упруго-пластические характеристики (микротвердость, модуль упругости, пластичность, степень восстановления отпечатка) и близкую механическую совместимость синтезированных слоев к подложке TiNi. В частности, в [9] приведен подробный анализ взаимосвязи структуры и физико-механических свойств в многослойном ПС на основе Ti–Ni–Ta. Установлено, что монотонное изменение физико-механических свойств от высокопрочных слоев поверхностного Ti–Ni–Ta-сплава (микротвердость  $H_{OP} \approx 8$  GPa, модуль упругости  $E_{OP} \approx 105$  GPa) к подложке TiNi ( $H_{OP} \approx 3.5$  GPa,  $E_{OP} \approx 55$  GPa) осуществляется за счет формирования близких по толщине ( $\sim 300$  nm) композиционных нанокристаллических подслоев в переходной Ti–Ni–Ta-зоне. В монослойном ПС на основе Ti–Ni–Ta–Si [10], в котором на глубину до  $\sim 1.5$   $\mu$ m был сформирован слой с полностью аморфной структурой, наличие нанокompозитного и эвтектического подслоев (толщиной до  $\sim 300$  nm) привело к монотонному изменению физико-механических свойств от аморфного ПС с высокой микротвердостью ( $H_{OP} \approx 8.3$  GPa) и модулем упругости ( $E_{OP} \approx 116$  GPa) к подложке TiNi. Важно отметить, что наличие ПС на основе Ti–Ni–Ta–Si привело к повышению коррозионной стойкости сплава TiNi [10].

В работе [11] были синтезированы многослойные ПС на основе Ti–Ni–Nb с использованием легирующих пленок Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub> и Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> (at.%). На этих ПС проведены исследования морфологии и топографии поверхности методом растровой электронной микроскопии, выполнены структурно-фазовые исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. С помощью инструментального индентирования на примере синтезированного ПС с использованием легирующей пленки Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> кратко приведены результаты о физико-механических свойствах. Тем не менее детальный анализ этих свойств с сопоставлением фазово-структурным данным отдельных подслоев для данного ПС в [11] остается за кадром. Кроме этого, в [11] не приведены данные об изменении физико-механических свойств синтезированного ПС с использованием легирующей пленки Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>. Отсутствуют сведения о сравнении свойств ПС друг относительно друга. Немаловажным является вопрос о влиянии концентрации Nb в легирующей пленке при синтезе ПС на физико-механические свойства.

Таким образом, цель настоящей работы — установить закономерности изменения физико-механических свойств ПС на основе Ti–Ni–Nb, различающихся строением и структурой. Изучить влияние толщины подслоев,

фазовых составов, а также соотношения объемных долей нанокристаллической и аморфной фаз в подслоях на прочностные и упруго-пластические параметры ПС и их механическую совместимость с подложкой TiNi. Можно ожидать, что изменение концентрации Nb в легирующей пленке влияет не только на структуру, строение и химический состав самих ПС, но и физико-механические свойства в синтезированных слоях системы [поверхностный Ti–Ni–Nb сплав/подложка TiNi].

## 1. Материал, методы обработок и исследований

Для исследований использовали плоскопараллельные образцы размерами  $10 \times 10 \times 1$  mm из сплава TiNi марки ТН-1 (МАТЭК-СПФ, Россия), вырезанные из листового проката. Химический состав сплава: Ti–55.75 Ni–0.035 O–0.02 C–0.003 N–0.001 H (wt.%); температура начала обратного мартенситного превращения  $A_5 = 308$  K. Поверхности образцов перед синтезом ПС подвергали химическому травлению (в растворе кислот HNO<sub>3</sub> + HF, 3 : 1 (vol.%)), механической шлифовке, электролитической полировке (CH<sub>3</sub>COOH + HClO<sub>4</sub>, 3 : 1 (vol.%)) и промывке в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой.

Формирование ПС на подложке TiNi осуществляли в едином вакуумном цикле на модифицированной автоматизированной установке „РИТМ-СП“ (ООО „Микросплав“, Россия) [16]. Приготовлены ПС на основе систем:

- 1) [пленка Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, толщина 100 nm/подложка TiNi];
- 2) [пленка Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub>, толщина 100 nm/подложка TiNi].

На поверхность подложки TiNi магнетронным методом, одновременно с двух магнетронов, осаждали пленку Ti–Nb толщиной  $\sim 100$  nm путем распыления однокомпонентных мишеней из чистых элементов Ti (99.95 wt.%) и Nb (99.95 wt.%) (Гирмет, Россия). Составы пленок Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub> и Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub> контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (INCA Oxford Instruments, Великобритания) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) ЦКП „НАНОТЕХ“ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск) при ускоряющем напряжении  $U = 10$  kV. Согласно измерениям, составы пленок соответствовали расчетному (Ti<sub>85/70</sub>Nb<sub>15/30</sub>) с точностью  $\leq \pm 5$  at.%. Пленки практически не содержали углерода, концентрация кислорода в них не превышала нескольких at.%. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП при плотности энергии пучка  $E_s = 1.7$  J/cm<sup>2</sup> и числе импульсов  $n = 10$ . Операции осаждения тонкой пленки и ее импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания с подложкой осуществляли в едином вакуумном цикле. Число циклов синтеза  $N$  повторяли 10 раз без извлечения подложек из рабочей камеры установки. Таким образом, ожидаемая эффективная толщина ПС составляла  $\sim 1$   $\mu$ m. Температура подложки TiNi к

концу синтеза не превышала 473 К. Более подробное описание способа синтеза ПС на основе Ti–Ni–Nb приведено в [11].

Электронно-микроскопические исследования методами светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа выполняли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) в ЦКП „НАНОТЕХ“ (Россия, Томск) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Размер электронного зонда в режимах микро- и нанодифракции составлял  $\sim 200$  и  $\sim 12$  нм соответственно. Фольги для ПЭМ исследований были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии „cross-section“.

Прочностные и упруго-пластические параметры ПС определяли методом инструментального индентирования на установке NanoTest (Micro Materials Ltd, Великобритания) ИФПМ СО РАН (Россия, Томск), оборудованной наконечником Берковича (3-гранная алмазная пирамида, половинный угол при вершине  $\theta_B = 65.3^\circ$ ). Максимальную нагрузку  $P_{\max}$  прикладывали от 5 до 300 мН (11 нагружений). Профиль испытательной нагрузки трапецеидальный. Время выдержки при  $P_{\max}$  составляло 5 с. Длительность одного цикла „нагружения/разгружения“  $t = 20$  с, шаг индентирования  $\sim 1$  нм. Набор массива экспериментальных данных, приходящихся на каждую нагрузку, соответствовал десяти испытаниям, с последующим статистическим усреднением. На каждый тип ПС к испытаниям подвергали по 6 образцов.

По диаграммам  $P-h$  „нагружения/разгружения“ определяли прочностные и упруго-пластические параметры в зависимости от максимальной глубины погружения индентора  $h_{\max}$ . Микротвердость  $H_{OP}$  и модуль упругости  $E_{OP}$  рассчитывали по методу Оливера–Фарра [17].

Параметр пластичности  $\delta_h$ , который характеризует склонность материала необратимо деформироваться под действием нагрузки  $P$ , оценивали по методике, описанной в [18]:

$$\delta_h = \frac{h_r}{h_{\max}} \cdot 100\%,$$

где  $h_r$  — глубина, образовавшегося отпечатка после разгружения;  $h_{\max}$  — максимальная глубина внедрения наконечника.

Параметр  $\eta$ , характеризующий степень восстановления отпечатка, рассчитывали по методике, описанной в [19]:

$$\eta = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}} \cdot 100\%.$$

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Структура поверхностных сплавов на основе Ti–Ni–Nb

Согласно результатам ПЭМ, ранее в исследованиях [11] было показано, что поверхностные Ti–Ni–Nb-сплавы, синтезированные на подложке TiNi, имеют многослойное аморфно-нанокомпозитное строение из сме-

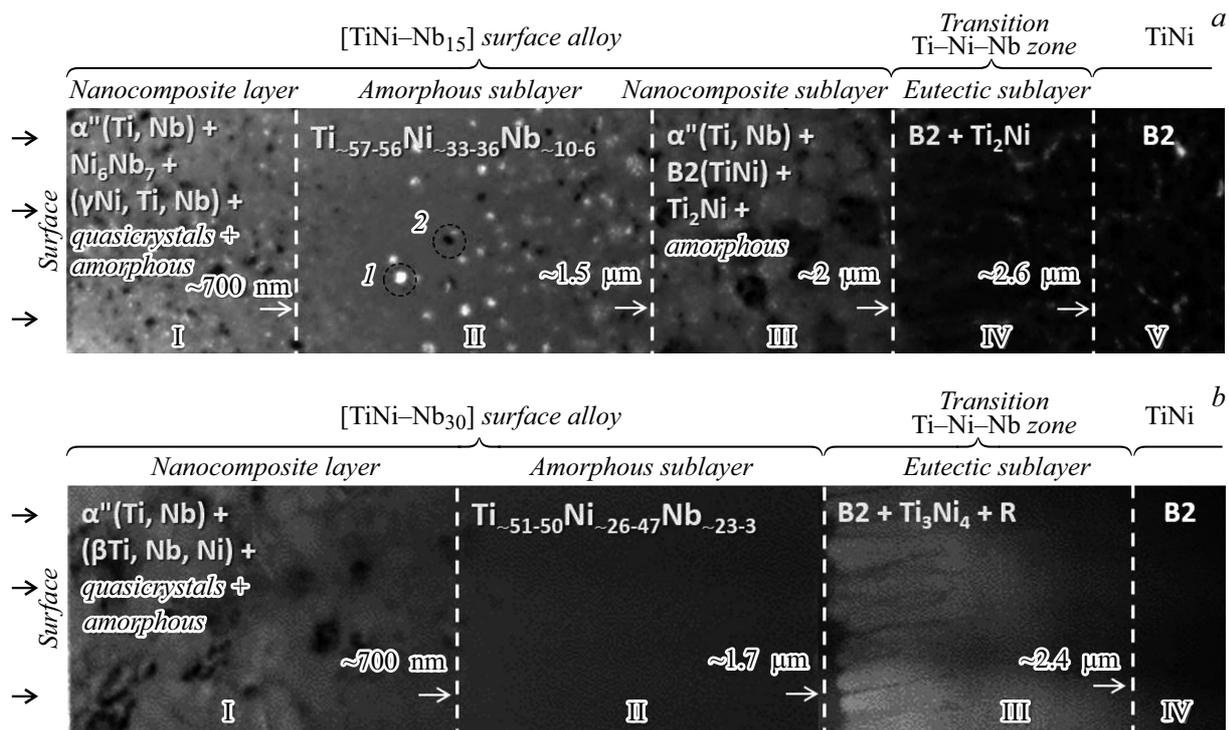
си нанокристаллических, аморфных и нанокompозитных фаз. Синтезированные слои отличаются по химическому и фазовому составам, средним размером зерна и ориентацией зерен. На основе данных об анализе структуры синтезированных слоев, описанных в [11], на рис. 1 приведены схематические иллюстрации многослойного строения и основные характеристики структур синтезированных слоев как самих ПС, так и подслоев переходной Ti–Ni–Nb-зоны к подложке TiNi. На данных схемах светлопольные электронно-микроскопические изображения, полученные в поперечном сечении, приведены в виде вставок, подслои пронумерованы римскими цифрами, а толщины подслоев отмечены стрелками. Масштабы оригинальных светлопольных электронно-микроскопических изображений и размеры всех структурных элементов указаны и приведены в работе [11]. Фазовый состав поверхностных Ti–Ni–Nb-сплавов ранее был установлен рентгенодифрактометрическим и электронно-микроскопическим методами в [11].

Разделение слоев в системе [поверхностный Ti–Ni–Nb-сплав/подложка TiNi] на поверхностный Ti–Ni–Nb-сплав и переходную Ti–Ni–Nb-зону авторами обосновывается на основе данных элементного состава вдоль поперечного сечения, полученного с помощью метода энергодисперсионного микроанализа (ПЭМ/ЭДС-микроанализ). Согласно результатам работы [11], поверхностный Ti–Ni–Nb-сплав (в настоящей работе обозначены как [TiNi–Nb<sub>15</sub>]ПС и [TiNi–Nb<sub>30</sub>]ПС) включает в себя синтезированные слои, расположенные на глубине до  $\sim 2 \mu\text{m}$ , в которых суммарная концентрация легирующего элемента (Nb) составляет не менее  $\sim 5$  at.%. Переходную Ti–Ni–Nb-зону составляет подслои на глубине от  $\sim 2$  до  $\sim 2.4 \mu\text{m}$ , где концентрация Nb монотонно уменьшается по глубине от  $\sim 5$  at.% до нуля.

#### 2.1.1. Строение синтезированных слоев системы [[TiNi–Nb<sub>15</sub>]ПС/TiNi-подложка]

В TiNi-образцах после формирования поверхностного Ti–Ni–Nb-сплава с использованием легирующей пленки Ti<sub>85</sub>Nb<sub>15</sub>, синтезированный слой, включающий [TiNi–Nb<sub>15</sub>]ПС и переходную Ti–Ni–Nb-зону имеет многослойное аморфно-нанокомпозитное строение (рис. 1, а). На основе проведенных электронно-микроскопических исследований и ПЭМ/ЭДС-микроанализа в [11] установлено, что первый слой и два расположенных за ним подслоя, представляют собой [TiNi–Nb<sub>15</sub>]ПС. Под [TiNi–Nb<sub>15</sub>]ПС расположен один эвтектический подслои, который представляет переходную Ti–Ni–Nb-зону.

Нанокompозитный слой I толщиной  $\sim 700$  нм, состоит из смеси нанокристаллических фаз двойных и тройных составов (орторомбического  $\alpha''$  (Ti, Nb) мартенсита, гексагональной фазы Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub> и ГЦК фазы ( $\gamma$ Ni, Ti, Nb)). Нанокристаллы этих фаз равномерно распределены с областями с квазикристаллической и аморфной структурами. Нанокompозитную структуру слоя I, представляющую



**Рис. 1.** Схемы многослойного строения системы [(TiNi–Nb<sub>15</sub>)ПС/подложка TiNi] (а) (в подслое II: 1 — нанопора; 2 — нанокристаллы фазы Ti<sub>2</sub>Ni) и системы [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС/подложка TiNi] (б), построенные на основе отдельно полученных светлопольных электронно-микроскопических изображений.

собой аморфную матрицу с „вкрапленными“ нанокристаллами, согласно [20], также можно охарактеризовать, как „аморфно-нанокристаллический композит“.

Под слоем I, на глубине от поверхности между  $\sim 700 \text{ nm}$  и  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , расположен аморфный подслой II, содержащий в небольшом количестве кристаллические наночастицы фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и нанопоры размерами до  $\sim 20 \text{ nm}$ . Ниже аморфного подслоя II на глубине от  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , расположен нанокомпозитный подслой III толщиной  $\sim 500 \text{ nm}$ , который состоит из смеси нанокристаллических фаз ( $\alpha''(\text{Ti, Nb})$ ,  $\text{B2}(\text{TiNi})$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) и аморфной фазы. В этом подслое объемная доля аморфной фазы меньше, чем в подслое II. Ниже подслоя III в переходной зоне расположен эвтектический подслой IV толщиной  $\sim 600 \text{ nm}$ , который имеет фазовый состав  $\text{B2}(\text{TiNi}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$ . На глубине более  $\sim 2.6 \mu\text{m}$  структура TiNi-образца после синтеза [(TiNi–Nb<sub>15</sub>)ПС] близка к структуре  $\text{B2}(\text{TiNi})$  для исходной подложки TiNi без облучения и легирования.

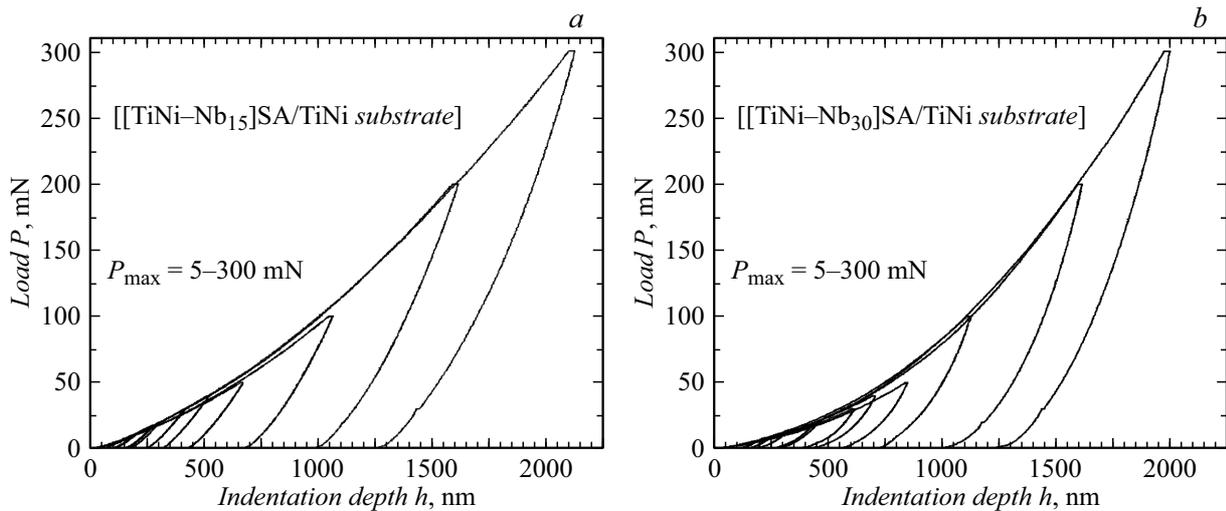
### 2.1.2. Строение синтезированных слоев системы [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС/TiNi-подложка]

В TiNi-образцах после формирования поверхностного Ti–Ni–Nb-сплава с использованием легирующей пленки  $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}$ , синтезированный слой, включающий [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС] и переходную Ti–Ni–Nb-зону, также имеет многослойное аморфно-нанокристаллическое

строение [11]. Однако в сравнении с трехслойным [(TiNi–Nb<sub>15</sub>)ПС] (рис. 1, а), строение [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС] состоит из двух слоев (рис. 1, б). Под [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС] расположен один эвтектический подслой, который представляет переходную Ti–Ni–Nb-зону.

Нанокристаллический слой I толщиной  $\sim 700 \text{ nm}$  состоит из смеси наночастиц двойных и тройных составов (орторомбического  $\alpha''(\text{Ti, Nb})$  мартенсита и ОЦК фазы ( $\beta\text{Ti, Nb, Ni}$ )). Нанокристаллические и квазикристаллические фазы равномерно распределены в аморфной матрице этого слоя. Согласно [11], в этом слое объемная доля, занимаемая аморфной фазой, больше, чем объемная доля аморфной фазы в нанокристаллическом слое I в [(TiNi–Nb<sub>15</sub>)ПС]. Под слоем I, на глубине между  $\sim 700 \text{ nm}$  и  $\sim 1.7 \mu\text{m}$  сформировался полностью аморфный подслой II, свободный от включений и нанопор. Переходная Ti–Ni–Nb-зона (подслой III) толщиной  $\sim 700 \text{ nm}$ , располагается на глубине более  $\sim 1.7 \mu\text{m}$ , характеризуется эвтектической структурой и фазовым составом  $\text{B2}(\text{TiNi}) + \text{Ti}_3\text{Ni}_4 + \text{R}(\text{TiNi})$ . На глубине более  $\sim 2.4 \mu\text{m}$  структура TiNi-образца после синтеза [(TiNi–Nb<sub>30</sub>)ПС] близка к структуре  $\text{B2}(\text{TiNi})$  для исходной подложки TiNi без облучения и легирования.

Таким образом, на основе вышеизложенных данных о строении и структуре, синтезированных ПС на основе Ti–Ni–Nb, установлено, что изменение концентрации легирующего элемента (Nb) при использовании пленок  $\text{Ti}_{85}\text{Nb}_{15}$  и  $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}$  в ходе синтеза ПС, оказывает



**Рис. 2.** Диаграммы  $P-h$  „нагружения/разгрузки“ при индентировании системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  (а) и системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  (б) со ступенчатым повышением нагрузки  $P_{\text{max}}$  на индентор от 5 до 300 мН.

влияние на фазовый состав, толщину и количество слоев. Во-первых, с уменьшением количества Nb образуется дополнительный нанокompозитный подслои в трехслойном  $[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}$  (рис. 1, а), в отличие от двухслойного  $[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}$  (рис. 1, б), для которого за полностью аморфным подслоем II следует эвтектический подслои III. Во-вторых, уменьшение концентрации Nb в пленке при синтезе ПС приводит к уменьшению объемной доли аморфной фазы в синтезированных слоях.

## 2.2. Физико-механические свойства поверхностных сплавов на основе Ti-Ni-Nb

Рассмотрим, каким образом представленные особенности строения и структуры синтезированных ПС на основе Ti-Ni-Nb будут отражаться на закономерностях изменения физико-механических свойств синтезированных слоев.

Для прецизионного исследования физико-механических свойств системы [поверхностный Ti-Ni-Nb сплав/подложка TiNi] экспериментально были подобраны условия нагружения на индентор от 5 до 300 мН следующим образом. В диапазоне минимальных нагрузок от 5 до 20 мН, при максимальной глубине проникновения индентора  $h_{\text{max}}$ , не превышающей  $\sim 500$  нм, охарактеризованы физико-механические свойства синтезированных слоев  $[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}$  и  $[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}$ . Диапазон нагружений от  $\sim 25$  до  $\sim 200$  мН, в свою очередь характеризует интегральные свойства синтезированных слоев как для  $[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}$  и  $[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}$  (на глубине от  $\sim 500$  нм до  $\sim 2$  мкм), так и для подслоев переходной Ti-Ni-Nb-зоны (на глубине от  $\sim 2$  до  $\sim 2.5$  мкм). В диапазоне нагружений от  $\sim 200$  до  $\sim 300$  мН оценено влияние электронно-пучкового спо-

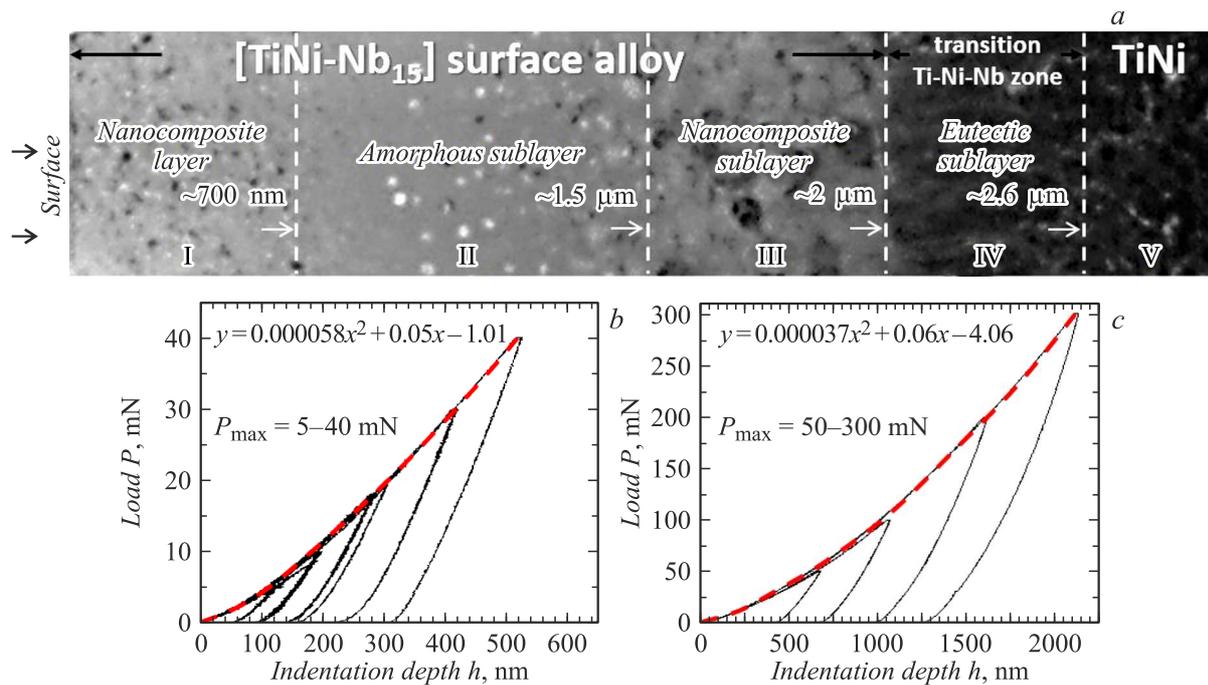
соба синтеза ПС на объемные физико-механические свойства подложки TiNi на глубине более  $\sim 2.5$  мкм.

На рис. 2 приведены диаграммы  $P-h$  „нагружения/разгрузки“ при индентировании  $[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}$  и  $[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}$  со ступенчатым повышением нагрузки  $P_{\text{max}}$  на индентор от 5 до 300 мН. На рис. 3 приведены схематические иллюстрации многослойного строения и диаграммы  $P-h$  „нагружения-разгрузки“ при индентировании системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{TiNi-подложка}]$  в разных диапазонах нагружения. На рис. 4 приведены зависимости микротвердости  $H_{\text{OP}}$ , модуля упругости  $E_{\text{OP}}$ , параметра пластичности  $\delta_h$  и степени восстановления отпечатка  $\eta$  от максимальной глубины погружения наконечника  $h_{\text{max}}$ , соответствующей различным подслоям, как указано на схеме, приведенной на рис. 3. Аналогично для системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}/\text{TiNi-подложка}]$ , на рис. 5 приведены схематические иллюстрации многослойного строения и диаграммы  $P-h$ , на рис. 6 представлены зависимости изменения прочностных и упруго-пластических параметров от максимальной глубины погружения наконечника  $h_{\text{max}}$ .

### 2.2.1. Физико-механические свойства синтезированных слоев системы $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{TiNi-подложка}]$

На рис. 3 приведены схемы слоевого строения и диаграммы  $P-h$  „нагружения-разгрузки“ при индентировании системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{TiNi-подложка}]$  в разных диапазонах нагружения. Как видно из рис. 3, весь диапазон нагружения (рис. 2, а) можно разделить на две части:

- 1) от 5 до 40 мН (рис. 3, б), что соответствует максимальной глубине погружения наконечника  $h_{\text{max}}$  от  $\sim 120$  до  $\sim 570$  нм;
- 2) от 50 до 300 мН (рис. 3, в), что соответствует глубине погружения  $h_{\text{max}}$  от  $\sim 650$  нм до  $\sim 2.1$  мкм.



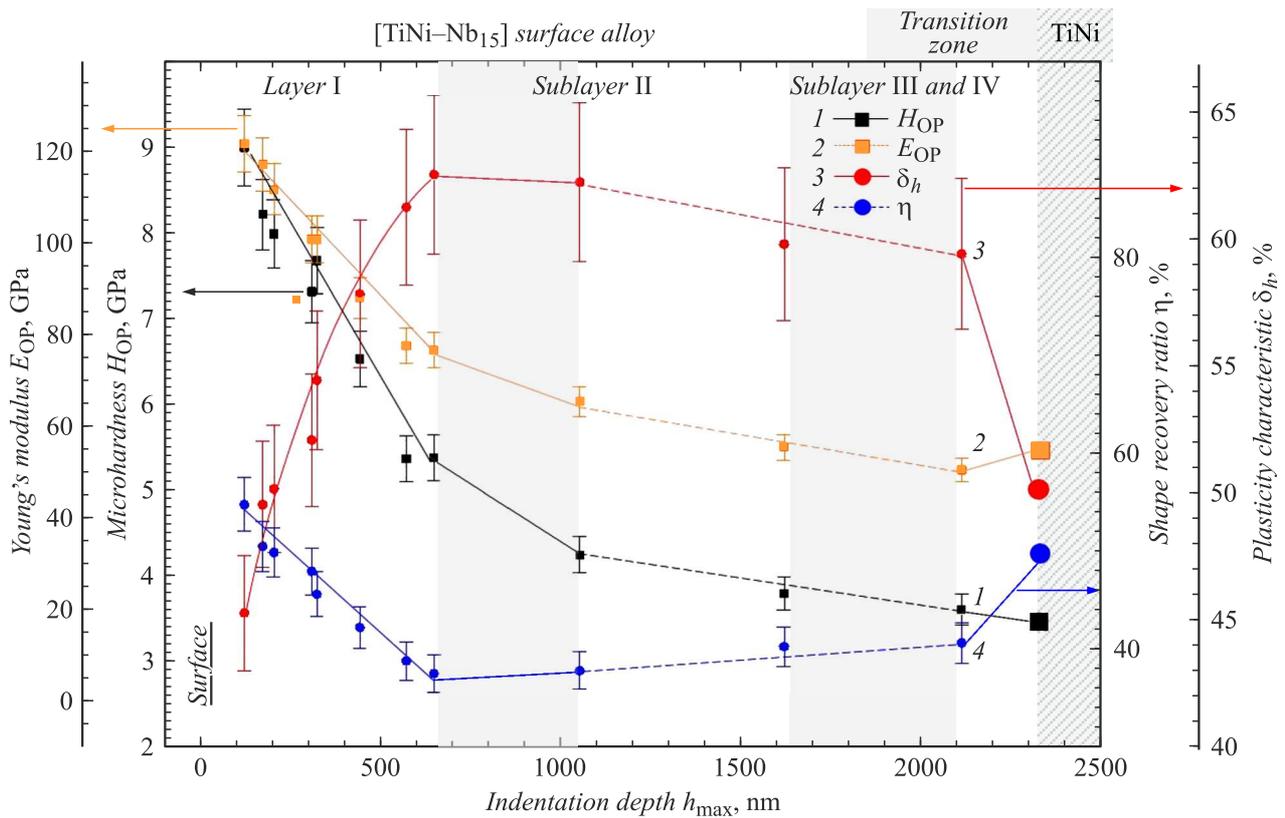
**Рис. 3.** Схема многослойного строения системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  с указанием основных структурно-фазовых состояний в синтезированных слоях (a) и диаграммы  $P-h$  „нагрузки/разгрузки“ при индентировании системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  в диапазонах нагружения  $P_{\max}$  на индентор 5–40 мН (b) и 50–300 мН (c).

Так, внутри каждого диапазона процесс накопления деформации развивается по единой параболической зависимости при увеличении нагрузки на индентор. Данный результат подтверждают построенные аналитические зависимости  $P(h)$ . В свою очередь это означает, что физико-механические свойства синтезированных слоев, обеспечивающие основной вклад в механический отклик образца внутри каждого диапазона нагружений, являются однородными.

Результаты исследований прочностных и упруго-пластических параметров, характеризующих изменения физико-механических свойств, показали (рис. 4), что в нанокompозитном слое I на глубине от  $\sim 120$  до  $\sim 700$  нм значения параметров изменяются градиентно. Микротвердость  $H_{OP}$  линейно уменьшается от  $\sim 9$  до  $\sim 5$  ГПа, модуль упругости  $E_{OP}$  линейно уменьшается от  $\sim 122$  до  $\sim 77$  ГПа, параметр пластичности  $\delta_h$  монотонно возрастает от  $\sim 45$  до  $\sim 63\%$ , степень восстановления отпечатка  $\eta$  линейно уменьшается от  $\sim 55$  до  $\sim 38\%$  (рис. 4, кривые 1–4). Из сопоставления данных по структуре (рис. 1, a) и физико-механическим свойствам (рис. 4) для слоя I следует, что высокие прочностные ( $H_{OP}$ ,  $E_{OP}$ ) и низкие пластические ( $\delta_h$ ) свойства обусловлены нанокompозитной структурой. Высокая степень восстановления отпечатка индентора в этом слое ( $\eta \approx 55\%$ ) связана с механизмами упругого восстановления (за счет высокого модуля упругости ( $E_{OP} \approx 122$  ГПа), характерного для материалов с аморфной структурой [21]).

В аморфном подслое II и в нанокompозитном подслое III со смешанной аморфно-нанокристаллической структурой, которые расположены на глубине от  $\sim 700$  нм до  $\sim 2 \mu\text{m}$ , физико-механические свойства изменяются градиентно. Однако значения градиентов  $dH_{OP}/dh_{\max}$  и  $dE_{OP}/dh_{\max}$  в нанокompозитном слое I (на глубине до  $\sim 700$  нм) значительно выше, чем в подслоях II и III (рис. 4, кривые 1 и 2). В этих подслоях прочностные параметры на глубине от  $\sim 700$  нм до  $\sim 2 \mu\text{m}$  изменяются следующим образом. Микротвердость  $H_{OP}$  и модуль упругости  $E_{OP}$  линейно уменьшаются от  $\sim 5$  до  $\sim 3.6$  ГПа и от  $\sim 77$  до  $\sim 51$  ГПа соответственно.

Напротив, упруго-пластические параметры в аморфном подслое II сохраняются на уровне  $\delta_h \approx 63\%$ ,  $\eta \approx 38\%$ , достигнутых на границе между слоем I и подслоем II (на глубине  $\sim 700$  нм) до середины подслоя II (на глубине  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ ). На глубине от  $\sim 1.2$  до  $\sim 2 \mu\text{m}$  (до нижней границы нанокompозитного подслоя III) эти параметры изменяются линейно: параметр пластичности линейно понижается до  $\sim 59\%$ , степень восстановления отпечатка  $\eta$  линейно увеличивается до  $\sim 41\%$ . Обнаруженное плато на зависимостях упруго-пластических параметров (на глубине от  $\sim 700$  нм до  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ ) и их последующее линейное изменение (на глубине от  $\sim 1.2$  до  $\sim 2 \mu\text{m}$ ) обусловлены структурой аморфного подслоя II с градиентным изменением в них фазового состава и нанопористости (рис. 1, a). Опираясь на данные о структуре  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}]$  (рис. 1, a), установлено, что



**Рис. 4.** Зависимости микротвердости  $H_{OP}$  (1), модуля упругости  $E_{OP}$  (2), параметра пластичности  $\delta_h$  (3) и степени восстановления отпечатка  $\eta$  (4) от максимальной глубины проникновения индентора  $h_{max}$  при индентировании системы  $[[TiNi-Nb_{15}]PC/подложка TiNi]$  (символами большего размера обозначены свойства для исходного TiNi-образца без облучения и легирования на глубину более  $\sim 2\mu m$ ).

значения упруго-пластических параметров сохраняются на одном уровне в области подслоя II, в котором достигается наибольшая объемная доля аморфной фазы и наименьшая концентрация кристаллических наночастиц фазы  $Ti_2Ni$  и нанопор.

В эвтектическом подслое IV, который представляет переходную Ti-Ni-Nb-зону от синтезированного  $[TiNi-Nb_{15}]PC$  к подложке TiNi, прочностные и упруго-пластические параметры на глубине более  $\sim 2\mu m$  не изменились и имеют значения:  $H_{OP} \approx 3.6$  GPa,  $E_{OP} \approx 51$  GPa,  $\delta_h \approx 59\%$ ,  $\eta \approx 41\%$ .

На рис. 4 символами большего размера приведены значения прочностных и упруго-пластических параметров для исходного TiNi-образца на глубине более  $\sim 2\mu m$ , которые составляют  $H_{OP} = 3.5 \pm 0.5$  GPa,  $E_{OP} = 55.0 \pm 2.5$  GPa,  $\delta_h = 50.0 \pm 5.0\%$  и  $\eta = 50.0 \pm 5.0\%$ . Чтобы определить механическую совместимость синтезированных слоев  $[TiNi-Nb_{15}]PC$  с подложкой TiNi, необходимо сравнить полученные значения прочностных и упруго-пластических параметров для исходного TiNi-образца со значениями этих параметров для TiNi-образца с  $[TiNi-Nb_{15}]PC$  на глубине более  $\sim 2\mu m$ . Установлено, что для TiNi-образца с  $[TiNi-Nb_{15}]PC$  на его поверхности разность в значениях прочностных и упруго-

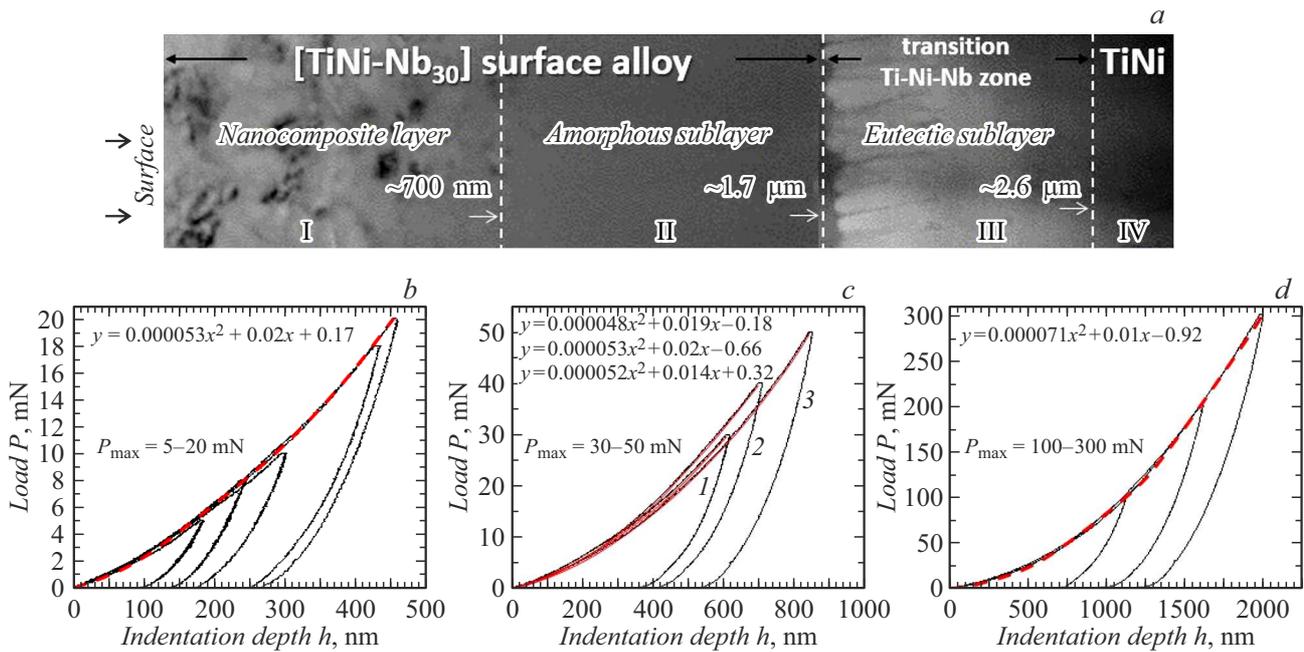
пластических параметров с подложкой TiNi без облучения и легирования на глубину более  $\sim 2\mu m$  составляет  $\Delta H_{OP} \approx 0.1$  GPa,  $\Delta E_{OP} \approx 4$  GPa,  $\Delta \delta_h \approx 9\%$ ,  $\Delta \eta \approx 9\%$ .

### 2.2.2. Физико-механические свойства синтезированных слоев системы $[[TiNi-Nb_{30}]PC/TiNi-подложка]$

На рис. 5 приведены схемы слоевого строения и диаграммы  $P-h$  „нагружения-разгрузки“ при индентировании системы  $[[TiNi-Nb_{30}]PC/TiNi-подложка]$  в разных диапазонах нагружения. Как видно из рис. 5 весь диапазон нагружения (рис. 2, b) можно разделить на три части:

- 1) от 5 до 20 mN (рис. 5, b), что соответствует максимальной глубине погружения наконечника  $h_{max}$  от  $\sim 180$  до  $\sim 450$  nm;
- 2) от 30 до 50 mN (рис. 5, c), что соответствует глубине погружения  $h_{max}$  от  $\sim 600$  до  $\sim 850$  nm;
- 3) от 100 до 300 mN (рис. 5, d), что соответствует глубине  $h_{max}$  от  $\sim 1.1$  до  $\sim 2\mu m$ .

Внутри первого и третьего диапазонов нагружения процесс накопления деформации развивается по единой параболической зависимости при увеличении нагрузки



**Рис. 5.** Схема многослойного строения системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  с указанием основных структурно-фазовых состояний в синтезированных слоях (a) и диаграммы  $P-h$  „нагружения/разгружения“ при индентировании системы  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}/\text{подложка TiNi}]$  в диапазонах нагружения  $P_{\max}$  на индентор 5–20 (b), 30–50 (c) и 100–300 мН (d).

на индентор. Данный результат подтверждают построенные аналитические зависимости  $P(h)$ . Внутри второго диапазона (глубина погружения  $h_{\max}$  от  $\sim 600$  до  $\sim 850$  нм) процесс накопления деформации нельзя описать единой параболической зависимостью. Это является следствием того, что на глубине от  $\sim 600$  до  $\sim 850$  нм в деформацию под наконечником индентора вовлекаются одновременно нанокompозитный слой I и подслое II с полностью аморфной структурой.

Результаты измерений прочностных и упруго-пластических параметров, характеризующих изменения физико-механических свойств показывают (рис. 6), что в нанокompозитном слое I на глубине от  $\sim 180$  до  $\sim 700$  нм значения параметров изменяются градиентно следующим образом. Микротвердость  $H_{OP}$  линейно уменьшается от  $\sim 4.5$  до  $\sim 3$  ГПа, модуль упругости  $E_{OP}$  линейно уменьшается от  $\sim 87$  до  $\sim 70$  ГПа, параметр пластичности  $\delta_h$  монотонно возрастает от  $\sim 53$  до  $\sim 59\%$ , степень восстановления отпечатка  $\eta$  линейно уменьшается от  $\sim 48$  до  $\sim 41\%$  (рис. 6, кривые 1–4).

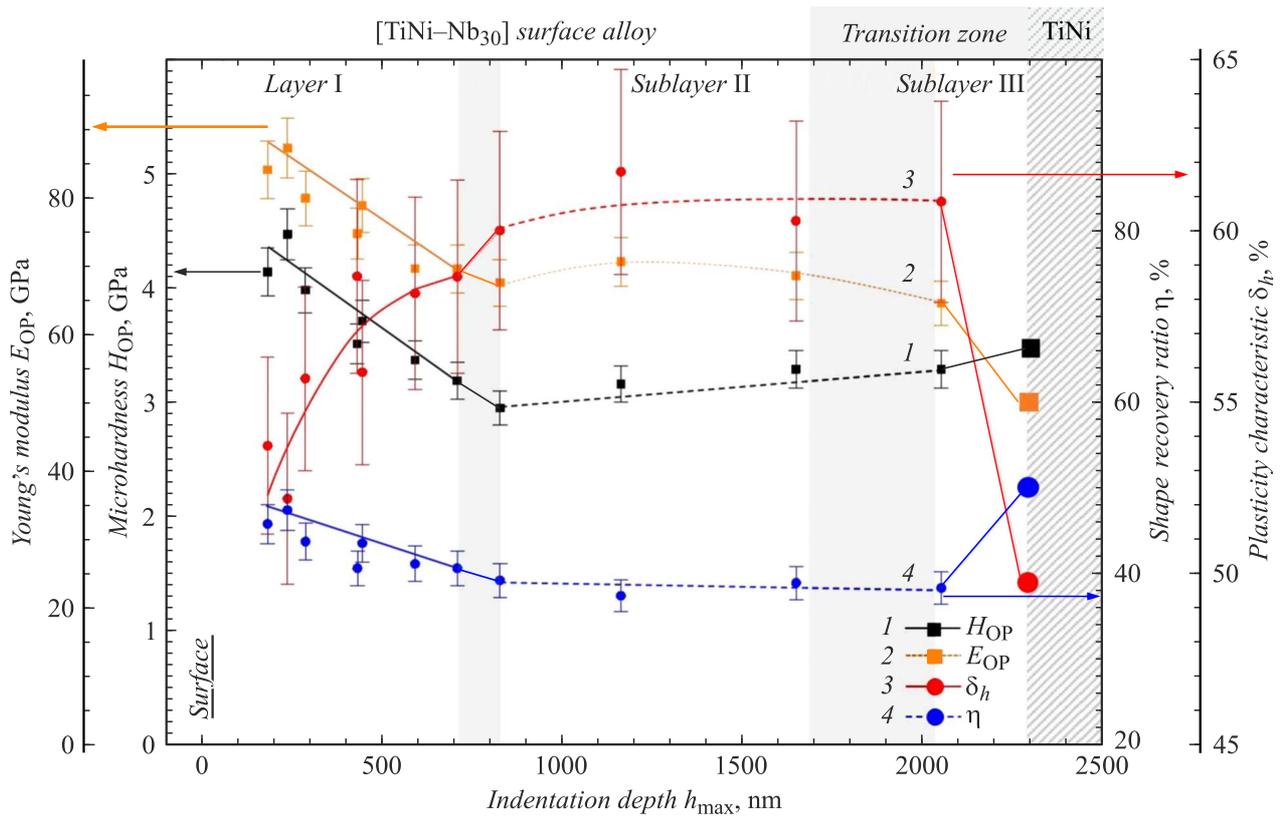
Физико-механические свойства, как и в случае  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}]$  (рис. 4), изменяются градиентно (рис. 6) со следующими особенностями. Прочностные и упруго-пластические параметры нанокompозитного слоя I в  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}]$  ниже, а значения градиентов этих параметров меньше, чем в  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}]$ . Из сопоставления структурных и физико-механических характеристик слоя I следует, что наличие высокой объемной доли аморфной фазы в этом слое приводит к уменьшению

градиента физико-механических свойств по сравнению с  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}]$ .

В подслое II с полностью аморфной структурой, расположенном на глубине от  $\sim 700$  нм до  $\sim 1.7 \mu\text{m}$ , на зависимостях прочностных и упруго-пластических параметров фиксируется плато, для которого характерны постоянные значения параметров  $H_{OP} \approx 3.2$  ГПа,  $E_{OP} \approx 70$  ГПа,  $\delta_h \approx 60\%$  и  $\eta \approx 39\%$ . Ранее подобным образом плато на зависимостях  $\delta_h(h_{\max})$  и  $\eta(h_{\max})$  было обнаружено в  $[[\text{TiNi-Nb}_{15}]\text{PC}]$  в аморфном подслое II (рис. 4, кривые 3 и 4), где на верхней границе этого подслоя (на глубине от  $\sim 700$  нм до  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ ) в аморфной матрице наблюдалась наименьшая концентрация кристаллических наночастиц  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и нанопор. На основании представленных результатов удалось установить, что увеличение объемной доли аморфной фазы приводит к увеличению протяженности плато на зависимостях прочностных и упруго-пластических параметров.

В эвтектическом подслое III, который представляет переходную Ti-Ni-Nb-зону от синтезированного  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}]$  к подложке TiNi, значения параметров на глубине более  $\sim 2 \mu\text{m}$  практически не изменились и составляют  $H_{OP} \approx 3.2$  ГПа,  $E_{OP} \approx 64$  ГПа,  $\delta_h \approx 62\%$  и  $\eta \approx 38\%$ .

Аналогичным образом на рис. 6 символами большего размера обозначены значения прочностных и упруго-пластических параметров для исходного TiNi-образца на глубине более  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Для TiNi-образца с  $[[\text{TiNi-Nb}_{30}]\text{PC}]$  разность в значениях прочностных и упруго-пластических параметров с подложкой TiNi без облучения и легирования на глубине более  $\sim 2 \mu\text{m}$



**Рис. 6.** Зависимости микротвердости  $H_{OP}$  (1), модуля упругости  $E_{OP}$  (2), параметра пластичности  $\delta_h$  (3) и степени восстановления отпечатка  $\eta$  (4) от максимальной глубины проникновения индентора  $h_{max}$  при индентировании системы [[TiNi-Nb<sub>30</sub>]ПС/подложка TiNi] (символами большего размера обозначены свойства для исходного TiNi-образца без облучения и легирования на глубине более  $\sim 2\mu\text{m}$ ).

составляет:  $\Delta H_{OP} \approx 0.3 \text{ GPa}$ ,  $\Delta E_{OP} \approx 9 \text{ GPa}$ ,  $\Delta \delta_h \approx 12\%$ ,  $\Delta \eta \approx 12\%$ .

Совокупность результатов указывает на то, что двухслойный [TiNi-Nb<sub>30</sub>]ПС, обладающий невысокими прочностными параметрами на поверхности ( $H_{OP} \approx 4.5 \text{ GPa}$ ,  $E_{OP} \approx 87 \text{ GPa}$ ), характеризуется более низкой механической совместимостью. Напротив, в [TiNi-Nb<sub>15</sub>]ПС, имеющего высокие прочностные параметры на поверхности ( $H_{OP} \approx 9 \text{ GPa}$ ,  $E_{OP} \approx 122 \text{ GPa}$ ), механическая совместимость достигается за счет его многослойного строения ПС и монотонного изменения зависимостей физико-механических свойств к подложке TiNi.

## Заключение

Таким образом, в работе методом аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового синтеза на поверхности подложки TiNi сформированы поверхностные Ti-Ni-Nb-сплавы, характеризующиеся многослойным аморфно-наноконтролируемым строением из смеси нанокристаллических, аморфных и наноконтролируемых фаз. На основе количественных данных, полученных методом инструментального индентирования, сделаны выводы о

взаимосвязи строения и структуры поверхностных сплавов с физико-механическими свойствами.

1. Изменения физико-механических свойств в синтезированных поверхностных Ti-Ni-Nb-сплавах обусловлено различиями их слоевого строения, включая толщину подслоев, фазовые составы, структурные состояния фаз (нанокристаллической и аморфной) в подслоях.

2. Высокие прочностные и упруго-пластические параметры наружного слоя и монотонное изменение физико-механических свойств от поверхности к подложке TiNi обеспечивается в поверхностном Ti-Ni-Nb-сплаве с меньшей объемной долей аморфной фазы в синтезированных слоях.

3. Многослойность в строении поверхностного Ti-Ni-Nb-сплава и монотонное изменение физико-механических свойств к подложке обеспечивает высокую механическую совместимость синтезированных слоев к подложке из сплава TiNi.

Как результат проделанной работы, в заключении отметим важный аспект. Высокая механическая совместимость синтезированных слоев с подложкой из сплава TiNi, обладающего неупругими эффектами, представляет практическую значимость. Это свойство в сочетании с аморфной структурой, обладающей высокой

пластичностью, позволяет заметным образом повлиять на работоспособность миниатюрных изделий из этого сплава, обеспечить эффективное рассеяние энергии от концентраторов механических напряжений различной природы, локализуемых вблизи поверхности на различных стадиях деформации и, таким образом, повысить время жизни материала до его разрушения.

### Благодарности

За организацию и помощь в выполнении работ по синтезу поверхностных сплавов авторы благодарят научных сотрудников ЛВЭ ИСЭ СО РАН к.ф.-м.н. А.Б. Маркова и Е.В. Яковлева.

### Финансирование работы

Синтез поверхностных сплавов выполнен в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003. Исследования физико-механических свойств методом инструментального индентирования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90034.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Zhu, Q. Zeng, T. Fu. *Corros. Rev.*, **37**, 539 (2019). DOI: 10.1515/corrrev-2018-0104
- [2] J.J. Mohd, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson. *Mater. Des.*, **56**, 1078 (2014). DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084
- [3] D.F. Williams. *Biomaterials*, **29**, 2941 (2008). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.04.023
- [4] C.L. Chu, R.M. Wang, T. Hu, L.H. Yin, Y.P. Pu, P.H. Lin, S.L. Wu, C.Y. Chung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu. *Mater. Sci. Eng., C*, **28**, 1430 (2008). DOI: 10.1016/j.msec.2008.03.009
- [5] A. Tuissi, S. Carr, J. Butler, A.A. Gandhi, L. O'Donoghue, K. McNamara, J.M. Carlson, S. Lavelle, P. Tiernan, C.A. Biffi, P. Bassani, S.A.M. Tofail. *Shap. Mem. Superelasticity*, **2**, 196 (2016). DOI: 10.1007/s40830-016-0066-z
- [6] *Novel Nanocomposite Coatings. Advances and Industrial Applications*, ed. by R. Daniel, J. Musil (Jenny Stanford Publishing, 2014), 344 p. DOI: 10.1201/b15648
- [7] H. Jia, F. Liu, Z. An, W. Li, G. Wang, J.P. Chu, J.S.C. Jang, Y. Gao, P.K. Liaw. *Thin Solids Films*, **561**, 2 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.024
- [8] E.V. Yakovlev, A.B. Markov, D.A. Shepel, V.I. Petrov, A.A. Neiman. *Russ. Phys. J.*, **63**, 1804 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02237-1
- [9] S.N. Meisner, E.V. Yakovlev, V.O. Semin, L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, A.A. Neiman, F. D'yachenko. *Appl. Surf. Sci.*, **437**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.107
- [10] L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, V.O. Semin, S.N. Meisner, A.B. Markov, E.V. Yakovlev, F.A. D'yachenko, A.A. Neiman, E.Yu. Gudimova. *Surf. Coat. Technol.*, **404**, 126455 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126455
- [11] L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, V.O. Semin, A.B. Markov, E.V. Yakovlev, S.N. Meisner, D.A. Shepel, A.A. Neiman, E.Yu. Gudimova, F.A. D'yachenko, R.R. Mukhamedova. *Mater. Charact.*, **166**, 110455 (2020). DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110455
- [12] Y.-L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda. *Mater. Sci. Eng., A*, **398**, 28 (2005). DOI: 10.1016/j.msea.2005.03.032
- [13] K. Li, Y. Li, X. Huang, D. Gibson, Y. Zheng, J. Liu, L. Sun, Y.-Q. Fu. *Appl. Surf. Sci.*, **414**, 63 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.070
- [14] *Medical Coatings and Deposition Technologies*, ed. by D.A. Glocker, S. Ranade (Wiley-Scrivener, 2016), 800 p.
- [15] N.H. Marins, C.T.W. Meereis, R.M. Silva, C.P. Ruas, A.S. Takimi, N.L.V. Carreno, F.A. Ogliari. *Polym. Bull.*, **75**, 2301 (2018). DOI: 10.1007/s00289-017-2150-8
- [16] Г.Е. Озур, Д.И. Проскуровский. *Физика плазмы*, **1**, 21 (2018). DOI: 10.7868/S0367292118010146. [G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky. *Plasma Phys. Rep.*, **44**, 18 (2018). DOI: 10.1134/S1063780X18010130]
- [17] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **19**, 3 (2004). DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3
- [18] Yu.V. Milman. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 074013 (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/7/074013
- [19] W. Ni, Y.-T. Cheng, D.S. Grummon. *Surf. Coat. Technol.*, **177-178**, 512 (2004). DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00920-4
- [20] И.Е. Пермякова, А.М. Глезер. *Перспективные материалы и технологии: монография*, **1**, 5 (2019). DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/Adv.mater.V.1.Ch.1
- [21] H.W. Zhang, G. Subhash, X.N. Jing, L.J. Kecskes, R.J. Dowding. *Philos. Mag. Lett.*, **86**, 333 (2006). DOI: 10.1080/09500830600788935